Über einige neue Derivate des Kresorcins und m-Kresols

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Oskar Fleischmann

aus Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

30:177

Dekan: Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer.
Referent: Univ.-Prof. Dr. F. Henrich.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Theoretischer Teil	5—21
Bildungsmöglichkeit von Orseille- und Lakmusfarbstoffen	5—11
Kresorcin	11—14
Kresorcinmonomethyläther	14—18
m-Kresol	18—21
B. Praktischer Teil	22—40

Theoretischer Teil.

Die Farbstoffe des Orseille und Lakmus sind noch sehr unvollkommen erforscht. Zahlreiche Untersuchungen die Konstitution dieser Farbkörper aufzuklären, führten bis jetzt noch zu keinen endgültig befriedigenden Ergebnissen, ja noch nicht einmal die summarischen Formeln sind mit Sicherheit festgestellt. Der Grund für diese Verhältnisse liegt im wesentlichen darin, daß in ihnen komplizierte Farbstoffgemische vorliegen, deren Trennung infolge ihrer Kristallisationsunfähigkeit lange Zeit unmöglich war. Mit Sicherheit können wir heute nur sagen, daß als Hauptkomponente der vorliegenden Farbstoffe das Orcin, das ja auch aus gewissen Flechtenarten zum ersten Mal im Jahre 1829 von Robiquet dargestellt wurde, anzusprechen ist. Daneben finden sich auch noch Kresorcin und β-Orcin.

Orseille und Lakmus, die durch Behandeln verschiedener Flechtenarten, so von Rocella und Lecanora, mit ammoniakalischen Flüssigkeiten — früher gefaulter Harn, jetzt Ammoniak — entstehen, waren schon in den frühesten Zeiten bekannt. Die im frischen Zustande weißlich aussehenden Flechten kommen an den felsigen Küsten des Mittelmeeres und des Atlantischen Ozeans vor. Es werden hauptsächlich die Ernten aus Madagascar, Südamerika und den Kanarischen Inseln in den Handel gebracht. Die Herstellung des Lakmusfarbstoffes hat sich seit Jahrhunderten fast gleich erhalten. Die zerkleinerten Flechten werden mit verdünntem Ammoniak einer Gärung unterworfen, bis die Lösung eine rote Farbe angenommen hat und dann faulender Harn und Kaliumbicarbonat zugesetzt. Die in den Flechten enthaltenen sog. Flechtensäuren, die als esterartige Derivate des Orcins

aufzufassen sind, spalten bei der Behandlung mit Ammoniak das Orcin als farbbildenden Bestandteil ab. Das Orcin liefert dann weiterhin bei Gegenwart von Sauerstoff unter Mitwirkung von Ammoniak das Orcein, auch Flechtenrot genannt, einen in Alkalien mit violettroter Farbe löslichen Farbstoff.

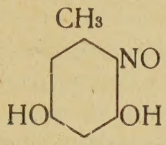
Da die Untersuchung der natürlichen Orseille- und Lakmusfarbstoffe, die wie schon gesagt, schwer trennbare Gemische darstellen, von denen auch keine einheitlichen Spaltprodukte gefaßt werden konnten, keine Klärung brachte, so hat die Forschung einen anderen Weg eingeschlagen, nämlich den der Synthese. Aber erst die Feststellung, daß das Orcin und nicht etwa eine der Säuren der Träger der Farbstoffnatur ist und das Ergebnis langjähriger und langwieriger Versuche von Ferd. Henrich und seinen Mitarbeitern, die zeigten, daß Orcin- und Lakmusfarbstoffe aus indophenol- und phenoxazonartigen Körpern bestehen müssen, konnte diese Aufgabe ihrem Ziele näher bringen.

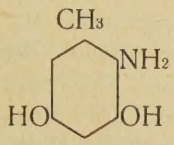
Da man, wie weiter oben schon erwähnt, bereits frühzeitig erkannt hatte, daß bei der Bildung der Lakmusfarbstoffe das Orcin als Hauptkomponente in Betracht kommt, so lag der Gedanke nahe zu versuchen durch Oxydation von Orcin lakmusähnliche Farbstoffe zu erhalten. Zulkowski und Peters[1]) oxydierten Orcin mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak und erhielten so auch Farbstoffe; aber sie konnten sie nicht aufklären, da es ihnen nicht gelang, das Gemisch so zu trennen, daß einwandfreie Formeln hätten aufgestellt werden können. Bei diesen Versuchen war die Stellung des Stickstoffs im Orcinmolekül unbekannt. Henrich[2]) war nun bestrebt ein Ausgangsmaterial für seine Untersuchungen zu gewinnen, bei dem der Stickstoff schon fest mit dem Orcinradikal verbunden ist. Er

1) Zulkowski und Peters, W. Monatsh. XI. 227 (1890).

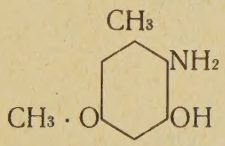
2) F. Henrich, W. Monatsh. XIX, 483 (1898).
F. Henrich, B. 30, 1109.
F. Henrich, B. 36, 882.

ging aus vom Mononitrosoorcin, das sich leicht zum Aminoorcin reduzieren ließ.

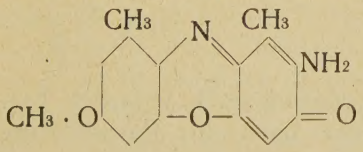




Dies oxydierte sich in schwach alkalischer Lösung an der Luft von selbst. Auch hier traten wieder Farbstoffgemische auf, die sich nur unvollkommen trennen ließen[3]). Die Schwierigkeiten, auf die man hier stieß, lagen darin begründet, daß das Aminoorcin sowohl ein Ortho- als auch ein Paraaminophenol ist. Die Oxydation kann daher in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Es kann das Aminophenol entweder in ein Para- oder in ein Ortho-chinonimid durch Oxydation übergehen und diese beiden sich dann gesondert weiter in Farbstoffe verwandeln. Es war dadurch erklärlich, daß so schwer trennbare Farbstoffgemische entstehen. Um einfachere Verhältnisse zu schaffen, ging nun Henrich[4]) von einem Körper aus, bei dem die eine Hydroxylgruppe durch Methylierung unwirksam gemacht war. Er unterwarf einen Aminoorcinmonomethyläther folgender Konstitution:



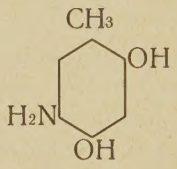
der Autoxydation in schwach alkalischer Lösung und konnte zum ersten Mal einen gut kristallisierenden Körper von roter Farbe erhalten, dessen nähere Untersuchung ergab, daß es sich dabei um einen Körper von Phenoxazoncharakter handelte:



3) W. Meyer, Diss. Erlangen 1904.
4) F. Henrich, B. 30. 1109.

Hiermit war der erste Schritt zur Aufklärung über die chemische Natur der Orseille- und Lakmusfarbstoffe getan.

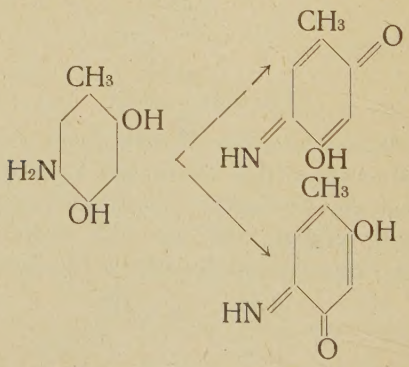
Die Spekulation der Bildungsweise des Phenoxazons über ein mögliches Zwischenprodukt, ein Indophenol, fand ihre Bestätigung in einer weiteren Arbeit von F. Henrich zusammen mit Suntheimer[5]) und Götz[6]), die bei der Oxydation von Aminokresorcin



auf ein indophenolartiges Zwischenprodukt kamen. (Das Aminokresorcin war bei diesen Versuchen aus Nitrosokresorcin durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen worden und hatte, wie später nachgewiesen wird, die Konstitution eines p-Aminophenols.)

Den Oxydationsvorgang kann man sich dabei folgendermaßen vorstellen:

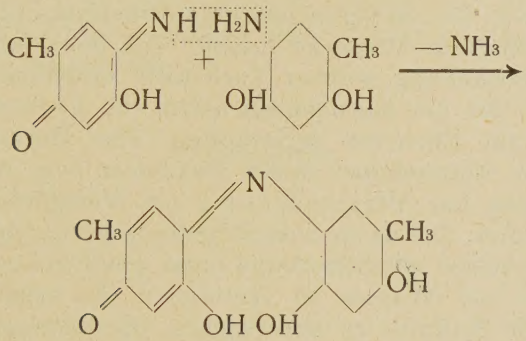
Das Aminophenol kann sich zum Chinonimid, o- wie p-ständig oxydieren:



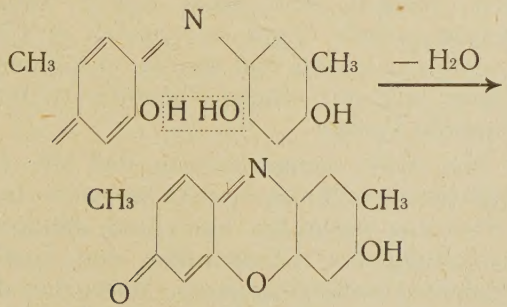
Da die Oxydation nach früheren Erfahrungen erheblich leichter nach der Parastellung erfolgt, so

5) Suntheimer, Diss. Erlangen 1921.
6) F. Götz, Diss. Erlangen 1923.

erörtere ich hier den Fall des p-Oxydationsproduktes. Dieses Chinonimid vermag nun mit noch unverändertem Aminokresorcin weiter zu reagieren. Da sich bei diesen Autoxydationen durchwegs Ammoniak entwickelt, so muß man daraus schließen, daß dieses bei der Einwirkung vom Chinonimid auf unverändertes Aminokresorcin eliminiert wird und dementsprechend also ein Indophenol entsteht:



das weiterhin dann Wasser abspaltet und dabei in das Phenoxazon übergeht:



Tatsächlich gelang es nun Henrich und seinen Mitarbeitern das Indophenol, das Zwischenprodukt der Autoxydation als einen gelben Körper zu fassen und zu charakterisieren. Das Endprodukt der Oxydation entweder durch längeres Stehenlassen der alkalischen Lösung oder aus dem Zwischenprodukt mit Säuren bezw. Alkalien erhalten, deutete darauf hin, daß sich infolge seiner Fluorescenz, ein Fluorophor gebildet habe, am einfachsten durch Abspal-

tung von Wasser und so ein phenoxazonartiger Körper entstanden sei.

Durch diese Feststellung über die Art dieser in den Lakmus- und Orseillefarbstoffen enthaltenen Körper und ihre Bildungsweise war zum ersten Mal ein Hinweis auf ihren Aufbau durch die Synthese gegeben und es war so möglich für die Aufklärung einheitliche Produkte zu erhalten.

Es war nun zu versuchen Indophenolfarbstoffe auf synthetischem Wege zu fassen. Von den Methoden zur Herstellung solcher Farbstoffe erschienen zunächst die am aussichtsreichsten, die Chinonmonimine mit Phenolen verknüpften. Zur Herstellung solcher Chinonimine durch Oxydation von Aminophenolen hat Willstätter[7]) ein Verfahren ausgearbeitet, das darin besteht gelinde wirkende Oxydationsmittel wie Silberoxyd unter peinlichstem Ausschluß von Wasser zu verwenden. Es ergab sich nun die Aufgabe zu untersuchen, ob Aminophenole aus Orcin, Kresorcin und β-Orcin, die ja als Bestandteil der Lakmus- und Orseillefarbstoffe mit Sicherheit erkannt sind, sich durch Silberoxyd oder andere gelinde Oxydationsmittel zu Chinoniminen oxydieren lassen und ob die so entstehenden Chinonimine sich mit obigen Phenolen zu Indophenolen kuppeln lassen.

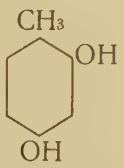
Auch hier war vorauszusehen, daß die Oxydationsmöglichkeit im Falle des Aminoorcins in zweifacher Richtung verlaufen kann und dadurch war der Darstellung der Chinonimine von vornherein Schwierigkeiten entgegengesetzt. Versuche, die zur Darstellung dieses Chinonimids von F. Henrich zusammen mit Herold[8]) angestellt wurden, verliefen daher ergebnislos und erst durch die Einführung einer Methylgruppe zur Ausschaltung einmal der o-ständigen, im anderen Falle der p-ständigen Hydroxylgruppe konnten gut charakterisierbare Chinonimine erhalten werden, die mit Phenolen die er-

7) Willstätter, B. 37. 4607 (1904).
8) F. Henrich und Herold B. 61. 2342 (1928).

warteten Indophenolreaktionen ergaben. Im Hinblick darauf habe ich die Bildungsweise und Eigenschaften der Chinonmonimine, die sich vom Kresorcin, Kresorcinmonomethyläther und, um auch einfachere Verhältnisse zu bekommen, die sich vom m-Kresol ableiten, untersucht. Dank des großen Entgegenkommens der J. G. Farbenindustrie Ludwigshafen war mir eine größere Menge von Kresorcin zur Verfügung gestellt worden und dadurch die Möglichkeit gegeben diese Untersuchungen in Angriff zu nehmen.

I. Kresorcin.

Das Kresorcin:



wurde erstmalig von Knecht[9]) aus Dinitrotoluol, das nach Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg die Formel eines 1-Methyl-2-4-dinitrobenzols besitzt, dargestellt ,indem er es successive in Nitrotoluidin, Nitrokresol, Amidokresol und endlich in Oxykresol überführte. Im Laufe der Jahre wurden noch verschiedene andere Verfahren[10]) ausgearbeitet, die darauf eingestellt waren die Ausbeuten an Kresorcin zu verbessern.

Das Kresorcin selbst ist ein schön kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 103—104° und einem Siedepunkt von 268—270° bei 741 mm. Es gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die bald verschwindet, mit Chlorkalk wird es gelb, beim Erhitzen mit Natronlauge in Chloroform rosenrot, mit Natronlauge an der Luft bräunlich. Diese Reaktionen stimmen mit einem bereits früher von Ha-

9) Knecht A 215. 84 (1882).

10) Neveli und Winther B. 15. 2776, Götz, Diss. Erlangen 1923.

kansson[11]) beschriebenen Körper überein, den er als α-Isorcin beschreibt und aus α-Toluoldisulfosäure, die nach Claesson und Berg[12]) sowie nach Fahlberg[13] die Konstitution 1, 2, 4 besitzt, dargestellt hat.

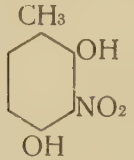
Die Fähigkeit des Kresorcins Farbstoffe zu bilden ist im Gegensatz zu der des Orcins herabgemindert. So konnte nach Versuchen von Götz beim Kresorcin, das 4 Monate lang mit Ammoniak an der Luft stehen gelassen worden war, keine Farbstoffbildung nachgewiesen werden. Dagegen konnte er aus salzsaurem Aminokresorcin durch Oxydation in alkalischer Lösung (auf 1 Mol. salzsaures Salz 2 Mol NaOH), wie schon weiter oben beschrieben, einen schön kristallisierten Farbstoff vom Schmelzpunkt 272—273° erhalten. Dessen Bildungsweise und Verhalten entspricht vollständig dem aus Aminoorcin erhaltenen Farbkörper, was entschieden dafür spricht, daß es sich hier auch um einen Orseillefarbstoff handelt. Da Goetz hierbei das Auftreten eines gelben Zwischenproduktes in geringer Menge beobachtete, das er als das dem Reaktionsverlauf entsprechende Indophenol ansprach, habe ich die Darstellung dieses roten Farbstoffes auf anderem Wege wiederholt mit dem Zweck das gelbe Zwischenprodukt, dessen Natur einen Einblick in den Reaktionsverlauf gibt, erneut zu fassen.

Um dabei für den Befund eine sichere Unterlage bei der Beurteilung zu haben, war es notwendig zuerst die Stellung der Aminogruppe in dem aus Nitrosokresorcin dargestellten Aminophenol festzulegen. Das war am besten auf dem Wege der Nitrierung möglich.

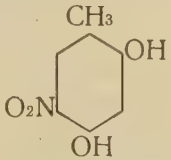
Kresorcin geht bei vorsichtiger Nitrierung (— 10°) in zwei Mononitroderivate über, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig, das andere nichtflüchtig ist. Wenn man die allgemeine Erfahrung

11) Hakansson B. 5. 1087.
12) Claesson und Berg B. 13. 1170.
13) Fahlberg, Chem. Soc. Abstr. 1881. 816.

gelten läßt, daß o-Nitroverbindungen mit Wasserdampf flüchtig sind, p-Nitroverbindungen dagegen nicht, so darf man den beiden Körpern die nachstehenden Formeln zuweisen:

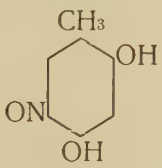


flüchtig F.P. 112°



nichtflüchtig F.P. 125°

Reduziert man die beiden Nitroverbindungen, so erhält man die zugehörigen Amine. Dabei ergab sich, daß das aus dem nichtflüchtigen p-Nitroderivat erhaltene Amin mit dem aus dem Nitrosokresorcin dargestellten identisch war. Das Nitrosokresorcin muß daher folgende Konstitution besitzen:



F.P. 187°.

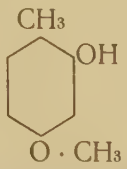
Erwärmt man salzsaures Aminokresorcin in abs. Alkohol und läßt man durch die heiße Lösung längere Zeit einen trockenen Luftstrom streichen, so scheidet sich ein roter Körper aus, der als der von Goetz erhaltene Farbstoff vom Schmelzpunkt 272 bis 273° identifiziert werden konnte. Die nämlichen Ergebnisse hatten Versuche, die statt vom salzsaurem Amin von der freien Base ausgingen; auch hierbei fiel der nämliche rote Körper an, der sich durch sein Acetylderivat charakterisieren ließ. Das gelbe Indophenol war also auf diesem Wege nicht zu fassen.

Es war nun von Interesse zu sehen, ob das Aminokresorcin überhaupt befähigt ist ein Chinonimin zu bilden, das mit alkalischen Phenolen zu Indophenolen kuppeln könnte. Ich unterwarf daher das Amin der Oxydation mit Silberoxyd. Ein kleiner Teil der ätherischen Lösung mit alk. Phenollösungen

versetzt ergab keinerlei Blaufärbung. Es war also kein Chinonimid entstanden. Beim Einengen der Lösung schieden sich vielmehr Kristalle ab, die die Eigenschaften des unveränderten Aminokresorcins zeigten. Wie seinerzeit beim Orcin festgestellt wurde stört auch hier die Anwesenheit einer zweiten Hydroxylgruppe den normalen Reaktionsverlauf. Beweisend dafür ist der Umstand, daß das Chinonimid nach der Methylierung der zweiten Hydroxylgruppe in glatter Reaktion zugänglich ist, wie dies im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

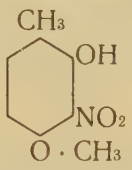
II. Kresorcinmonomethyläther.

Kresorcin läßt sich mit Dimethylsulfat leicht in den Monomethyläther überführen, wie dies im praktischen Teil weiter ausgeführt wird. Die Frage, welche von den beiden Hydroxylgruppen methyliert worden ist, fand ihre Klärung durch den Befund, den die Nitrierung ergab, die ohnehin im Rahmen meines Versuchsprogrammes notwendig war. Der Umstand, daß bei der Nitrierung zwei isomere Nitroderivate, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig war, das andere dagegen nicht, erhalten wurde, beweist bei der allgemeinen Erfahrung, daß o-Nitroverbindungen mit Wasserdämpfen flüchtig, p-Nitroverbindungen dagegen mit Wasserdämpfen nichtflüchtig sind, daß die in p-Stellung zur Methylgruppe stehende Hydroxylgruppe methyliert sein muß. Im Falle der Methylierung der o-ständigen Hydroxylgruppe könnten naturgemäß nur mit Wasserdämpfen flüchtige Nitroverbindungen auftreten. Dem Kresorcinmonomethyläther ist daher folgende Konstitution zuzuschreiben:



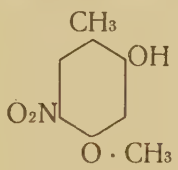
Die Einführung der Nitrogruppe verläuft glatt nach der Methode, die bereits Henrich und Nach-

tigall[14]) bei der Nitrierung des Orcinmonomethyläthers angewandt haben. Man erhält so ein mit Wasserdampf flüchtiges Nitroderivat:



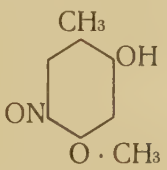
F.P. 116°

das 2-Oxy-4-methoxy-3-nitro-1-methylbenzol und ein mit Wasserdampf nichflüchtiges Nitroprodukt:



F.P. 185°

das 2-Oxy-4-methoxy-5-nitro-1-methylbenzol. Ebenso leicht wie die Einführung der Nitrogruppe, gelingt auch die Nitrosierung mittels Amylnitrit. Das Nitrosoderivat hat, wie im praktischen Teil nachgewiesen wird, folgende Konstitution:

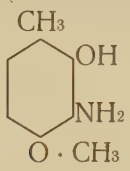


F.P. 178°

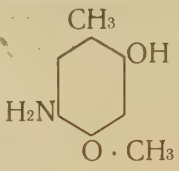
Die Reduktion der beiden Nitroderivate zu den entsprechenden Aminen gelingt leicht, wenn man Zinnchlorür und konz. Salzsäure im Überschuß anwendet. Aus den schön kristallisierenden Chlorhydraten erhält man bei vorsichtiger Behandlung mit Natronlauge die freien Amine. Es sind dies in beiden Fällen farblose Nadeln, die sich im wesentlichen nur

14) F. Henrich und Nachtigall B. 76. 889 (1903).

durch den Schmelzpunkt unterscheiden:



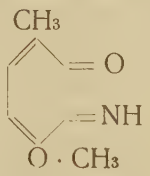
F.P. 156°



F.P. 216°

Die Oxydation zu den entsprechenden Chinonmoniminen verläuft am besten nach dem Verfahren von Willstätter, wenn man die ätherische Lösung der freien Basen mit trockenem Silberoxyd und Glaubersalz unter peinlichster Ausschaltung von Wasser einige Stunden schüttelt. Meine Versuche zeigten, daß es hinsichtlich der Ausbeute und Reinheit der entsprechenden Chinonimine von Wichtigkeit ist, die Konzentration der Ätherlösung so hoch zu wählen, wie es die Löslichkeit der Aminoverbindungen zuläßt. Auf diesem Wege wurden beide isomere Chinonimide erhalten, die durch ihre Eigenschaften als solche charakterisiert werden konnten.

Das o-Chinonimid, das 6-Methyl-3-methoxy-chinonmonimin-2 gab beim Schütteln mit alkalischer

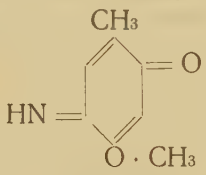


F.P. 170°

Phenollösung Grünfärbung, die bald in Tiefblau überging und auf Säurezusatz sofort nach Rot umschlug. Im Gegensatz zu Phenol ergab eine Lösung von Resorcin bezw. Orcin in Alkali sofort eine schöne blaue Färbung auch mit einem Umschlag nach Rot bei Säurezusatz. Von verdünnter Natronlauge wird der Körper nicht gleich, sondern erst allmählich unter Rotgelbfärbung aufgenommen; beim Erwärmen scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab und es tritt Ammoniakgeruch auf. Wasser löst in der Kälte mit schwach gelber, in der Hitze mit stär-

ker gelber Farbe, dann erfolgt allmählich Dunkelfärbung und Abscheidung eines dunklen Körpers. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure entstand das Amin zurück, von dem ich ausgegangen war.

Das p-Chinonimid, das 6-Methyl-3-methoxy-chinon-



F.P. 146°

monimin-4 gab ebenfalls die typischen Indophenolreaktionen, wobei es sich mit alkalischer Phenollösung sofort blau färbt, ebenso mit alkalischen Lösungen von Resorcin bezw. Orcin. Die blaue Lösung schlägt mit Säure auch hier nach Rot um. In Wasser löst sich das Chinonimin mit heller Farbe, die Lösung reagiert schwach alkalisch und wird nach längerem Stehen dunkel. In Natronlauge löst es sich nicht sofort, beim Erwärmen etwas mehr unter Orangefärbung; beim Kochen wird die Lösung braungelb, dann tritt Umschlag in dunkelbraun ein, wobei Ammoniak entweicht. In verdünnter Säure löst es sich sofort und scheidet infolge Salzbildung — im Gegensatz zum o-Chinonimin — einen gelben Körper ab, der sich beim Erwärmen wieder löst und nach dem Erkalten wieder abscheidet. In schwefliger Säure löst es sich farblos. Beim Durchleiten von Wasserdampf durch in Wasser suspendiertes Chinonimid schied sich ein dunkler Körper ab, dazwischen gelbliche Kristalle die bei 140° zu sintern begannen und bei 152° schmolzen. Dieser Körper konnte, da er nur in verschwindend geringer Menge vorhanden war, nicht weiter untersucht werden. Aus seinem Schmelzpunkt allein konnten keine Anhaltspunkte für seine Natur gewonnen werden.

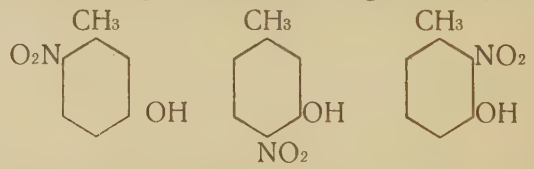
Beide Chinonimide, sowohl das o-, wie das p-Derivat sind relativ beständig und konnten im Exsikkator mehrere Tage aufbewahrt werden.

Es konnte durch diese Versuche gezeigt werden, daß im Gegensatz zum Aminokresorcin, bei dem die Aminogruppe in p-Stellung steht ,die Monomethyläther wohl befähigt sind, Chinonimine von großer Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit zu bilden. Beide Chinonimine geben mit Phenolen, im Falle des o-Derivates etwas langsamer, indophenolartige Farbstoffe.

III. m-Kresol.

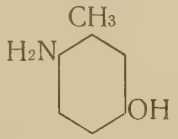
Die Erkenntnis, die aus den zahlreichen und mühevollen Arbeiten Henrichs und Mitarbeitern gewonnen war, daß Lakmus und Orseillefarbstoffe aus indophenolartigen Körpern bestehen, legte den Gedanken nahe diese Körper aus ihren einfachsten Bestandteilen aufzubauen. Unter diesen Gesichtspunkten untersuchte ich daher das m-Kresol. Ich stellte wieder die entsprechenden Nitroderivate dar, reduzierte diese und unterwarf sie dann der Oxydation mit Silberoxyd.

Dem Formelbild nach sind beim m-Kresol drei Nitroderivate möglich und auch dargestellt[15]) worden:



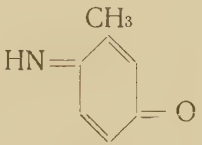
Von diesen drei isomeren Nitroprodukten kamen für meine Versuche nur die zwei ersten in Betracht, da das dritte nur in ganz geringer Menge anfällt und nicht rein gewonnen werden kann, wie im praktischen Teil gezeigt wird.

Staedel und Kolb haben das p-Nitroderivat zum Amin reduzieren können:



15) Staedel und Kolb: A 217, 51; A 259, 210; Bühler: Thèse Genève 1903, 11; Khotnisky und Jacobson-Jacobmann B. 42, 3097.

und Henrich und Herold[16]) haben gezeigt, daß das so erhaltene Amin durch Oxydation mit Silberoxyd in ein Chinonimin überzuführen



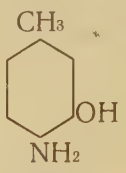
F.P. 60°

ist, ohne jedoch dessen Verhalten näher untersucht zu haben. Das nach ihren Angaben von mir dargestellte und in schönen gelben Kristallen erhältliche Chinonimid erwies sich als ein unbeständiger Körper, der unter Umständen bereits kurze Zeit nach seiner Entstehung unter Ammoniakabspaltung in ein dunkelgefärbtes Produkt übergeht. Wichtig ist das Verhalten des gelben Chinonimids gegen Phenole, mit denen es in alkalischer Lösung gekuppelt, intensiv gefärbte Verbindungen eingeht. Mit Phenol kuppelt es so zu einem blauen, mit Resorcin zu einem bräunlichvioletten, mit Kresorcin zu einem violetten Farbstoff. Die Untersuchung jenes dunkelgefärbten Produktes, das bei der freiwilligen Zersetzung des Chinonimins entsteht, führte zu keinem Ergebnis; es konnte auf keine Art und Weise ein kristalliner Körper erhalten werden, den man analysieren hätte können. Auch bei der Behandlung des Chinonimins mit Wasserdampf konnte ich zu keinem kristallinen Körper gelangen. Nach dem Befund, den die Untersuchung über das isomere Chinonimid, das sich vom flüchtigen Körper ableitet, erbrachte, wird man eine Polymerisation, die hier unter Ammoniakabspaltung vor sich geht, annehmen dürfen.

Auf dem gleichen Wege habe ich die Darstellung des o-Chinonimins vorgenommen. Die Reduktion des o-Nitrokresols zum entsprechenden Amin verläuft glatt, wenn man nach der gleichen Vorschrift verfährt, wie beim p-Nitrokresol. Die Oxydation der

16) F. Henrich und Herold B. 61, 2344.

freien Aminobase mittels



F.P. 161°

Silberoxyd zum Chinonimin verläuft nun hier nicht so einfach. Wenn man zu der gelb gefärbten Lösung des freien Amins in abs. Äther Silberoxyd gibt, so schlägt die Farbe sofort nach kirschrot um. Engt man nun, nach längerem Schütteln, die ätherische Lösung ein, so scheiden sich tiefrote Kristalle aus, die schon beim Absaugen sich momentan in ein tiefdunkel gefärbtes Produkt — aber hier ohne Ammoniakabspaltung — umwandeln, von dem kein genauer Schmelzpunkt zu ersehen war. Mit alkalischer Phenollösung gab die Ätherlösung eine dunkelgrüne Färbung. Behandelt man das zersetzte Chinonimid mit Wasserdampf, so erhält man nach öfterem Extrahieren mit Petroläther einen prächtig kristallisierten roten Körper vom Schmelzpunkt 185°. Die schönen rotgelben Nädelchen lösten sich in Säuren momentan, in Natronlauge waren sie in der Kälte nicht löslich, beim Erhitzen färbten sie sich dunkel.

Die Analyse des roten Körpers gab nun Resultate, die, sowohl bei der Kohlenwasserstoffbestimmung wie auch bei der Stickstoffbestimmung, innerhalb der Fehlergrenze der für das Chinonimin ermittelten Werte lagen. Dies war einigermaßen überraschend, denn einmal war dieses Chinonimin doch ein äußerst unbeständiger Körper und außerdem war durch das doch etwas radikale Behandeln mit Wasserdampf eine Veränderung des Moleküls zu erwarten. Auch war der rote Körper keinen Indophenolreaktionen zugänglich. Erst durch Molekulargewichtsbestimmungen war es möglich den Körper einigermaßen aufzuklären. Dabei ergab sich, daß dem Körper das doppelte Molekulargewicht des Chinonimins zuzu-

schreiben sei, erklärlich dadurch, daß bei der Zersetzung bezw. wie nun anzunehmen ist, bei der Polymerisation keine Ammoniakentwicklung wahrgenommen werden konnte.

Praktischer Teil.

Kresorcin.

Darstellung von Nitrosokresorcin.

24 g Kresorcin wurden nach der Vorschrift von Suntheimer in 80 ccm abs. Alkohol gelöst und dann die Lösung gut mit Eis gekühlt. Dazu kamen eine gut gekühlte Lösung von 15 g gepulvertem Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Alkohol — es empfiehlt sich dabei etwas mehr als die theoretisch errechnete Menge Ätzkali zu nehmen, da sich meist ein kleiner Teil zu Karbonat umsetzt und so die Ausbeute beeinträchtigt — und zugleich 24 g frisch destilliertes Amylnitrit. Waren die Lösungen gut durchgekühlt, so beginnen sich sofort schöne hochrote Kristalle abzuscheiden, die sich rasch vermehren und alsbald zu einem Kristallbrei erstarren. Nach mehrstündigem Stehen wurde nun abgesaugt und dann mit gut eisgekühltem Alkohol und Alkohol-Äther (1:1) gewaschen. Die Ausbeute betrug 35 g = 97,3% der Theorie an Nitrosokresorcinkalium.

Um das freie Nitrosokresorcin zu gewinnen wurde das Kaliumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung bis zur sauren Reaktion mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich das freie Nitrosokresorcin als ein hellgelbes Pulver ab, das nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen gleich weiter verarbeitet werden konnte. Die Ausbeute betrug aus 35 g Kaliumsalz 25 g Nitrosokresorcin. Das freie Nitrosokresorcin ist sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Umkristallisiert wurde es aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

Darstellung von salz. Aminokresorcin.

10 g Nitrosokresorcin wurden allmählich in eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Sooft etwas Substanz, in kleinen Portionen, eingetragen wurde, färbte sich die Lösung dunkel und wurde nach mehrmaligem Umschütteln wieder hell; dabei trat eine beträchtliche Wärmeentwicklung auf und es wurde deshalb von Zeit zu Zeit die Lösung gekühlt. Es schied sich, nachdem alles eingetragen und die Lösung erkaltet war, kein Zinndoppelsalz aus, wie es im Gegensatz dazu beim Aminoorcin beobachtet wurde. Es wurde nun der größte Teil der Salzsäure durch Eindampfen entfernt, die Lösung mit Wasser genügend verdünnt und Schwefelwasserstoff zur Entzinnung durchgeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns wurde nun die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingedampft. Nach den Ergebnissen bei meinen Versuchen ist es dabei notwendig die Größe der Vorlage, in der das abgedampfte Wasser aufgefangen wird, so zu wählen, daß öfteres Wechseln vermieden wird, da die Lösung des salzs. Aminokresorcins durch hinzutretende Luft sehr leicht oxydiert wird. Außerdem empfiehlt es sich den Schwefelzinnniederschlag, der in seinen adsorbierenden Eigenschaften an Tierkohle erinnert, noch mehrmals mit Wasser auszukochen um eine Verminderung der Ausbeute zu vermeiden. Bei sorgfältigem Arbeiten gelingt es so das Chlorhydrat in Form grauweißer Nadeln zu erhalten, die abgesaugt über Kalk und Schwefelsäure getrocknet werden. Ist das Chlorhydrat durch Oxydation schon etwas blau gefärbt, so läßt es sich durch Umkristallisieren aus konz. Salzsäure meist wieder reinigen. Die wässrige Lösung des salzsauren Aminokresorcins gibt mit Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung, die bald zu gelbbraun verblaßt.

Darstellung von freiem Aminokresorcin.

3,5 g salzs. Aminokresorcin — nur frisch dargestelltes und noch nicht anoxydiertes Chlorhydrat

kann dabei verwendet werden — wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und dann mit 39,4 ccm einer Natronlauge, die 0,02157 g auf 1 ccm enthielt, versetzt. Es schied sich alsbald die freie Base ab in farblosen Kristallen, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit eisgekühltem Wasser über Schwefelsäure getrocknet wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester, aus dem das Aminokresorcin in farblosen Nadeln, die verfilzt sind, erhalten wird, zeigt es den konstanten Schmelzpunkt von 142°. In Benzol, Chloroform und Ligroin ist es schwer löslich, in Aceton leichter, in Alkohol sehr leicht löslich, wobei es sich sehr rasch oxydiert. Die Ausbeute betrug bei diesem Versuch 2,9 g.

Nitrierung von Kresorcin.

12 g Kresorcin wurden in 500 ccm abs. Äther gelöst und auf — 10° abgekühlt; dazu wurde 6,8 g rote, rauchende Salpetersäure langsam tropfenweise unter stetem Umschütteln einfließen lassen und dabei darauf geachtet, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches, das sich allmählich rot färbte, nicht über — 8° stieg. Die Einhaltung dieser Temperatur ist genau zu beachten, um einer weiteren Verminderung der Ausbeute, die ohnehin nicht gut ist, entgegenzuwirken. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun erwärmt und etwa noch ½ Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Ätherlösung mit wenig Wasser ausgeschüttelt, um die überschüssige Nitrose zu entfernen und der Äther dann völlig abdestilliert. Nun wurden zum Rückstand etwa 150 ccm Wasser zugesetzt und dann Wasserdampf durchgeleitet. Im vorgelegten Kühler schieden sich alsbald hochrote Kristalle ab, während die Hauptmenge, also das nichtflüchtige Nitroprodukt im Kolben zurückblieb. Nach dem Erkalten schieden sich auch hier teils schöne orange Nadeln ab, teils lag am Boden des Kolbens eine dunkle krümmelige Masse.

Die hochroten Kristalle des flüchtigen Nitrokresorcins wurden nun aus verdünntem Alkohol um-

kristallisiert und zeigten nach zweimaligem Reinigen den konstanten Schmelzpunkt von 112°. In Benzol, Petroläther und Eisessig ist der Körper leicht löslich, in Alkohol etwas schwerer. Soda nimmt ihn größtenteils schon in der Kälte auf.

N-Bestimmung:

0,1536 g Subst. ergaben 11,1 ccm N bei 17° C und 736 mm.

Berechnet für $C_7H_7NO_4$ = 8,28% N.
Gefunden = 8,24% N.

Das mit Wasserdämpfen nichtflüchtige Nitroprodukt wurde des öfteren mit Wasser ausgezogen und so orangerote Nadeln erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 125° zeigten. In Alkohol ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, aus Benzol und auch Ligroin läßt er sich umkristallisieren. In Soda und Natronlauge ist er leicht löslich.

N-Bestimmung:

0,1154 g Subst. ergaben 8,6 ccm N bei 19° C und 736 mm.

Berechnet für $C_7H_7NO_4$ = 8,28% N.
Gefunden = 8,40% N.

Die Ausbeuten waren sehr gering, sie betrugen an flüchtigem Produkt 1,5 g an nichtflüchtigem 3 g; zurückblieb bei dem obenerwähnten Ausziehen vom nichtflüchtigen Produkt mit Wasser ein dunkler Rückstand, dessen Menge 5 g betrug. Ich ätherte zunächst die Mutterlaugen der beiden Nitroprodukte aus und erhielt nach dem Abdampfen des Äthers in beiden Fällen ein dickflüssiges Produkt, das nach ungefähr zweimonatlichem Stehen allmählich zum Erstarren kam. Durch Umkristallisieren mit den beiden entsprechenden Lösungsmitteln erhielt ich so noch 0,2 g flüchtiges und 1,3 g nichtflüchtiges Produkt. Den dunklen Rückstand von 5 g, der noch nichflüchtiges p-Mononitrokresorcin enthalten konnte, untersuchte ich folgendermaßen: Da Kristallisationsversuche zu keinem Ergebnis führten,

löste ich ihn in 2n-Natronlauge, kochte mit Tierkohle durch und engte die Lösung nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade stark ein. Nach dem Erkalten schieden sich große dunkle Kristalle ab, die in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt wieder jenes dunkel gefärbte amorphe Reaktionsprodukt ergaben, von dem kein Schmelzpunkt zu ersehen war. Die Beobachtung, daß sich ein Teil dieses Körpers in Alkohol in der Hitze löst und nach dem Erkalten wieder ausfällt, führten mich dazu, ihn successive mit Alkohol auszuziehen. Aber auch diese Versuche verliefen negativ. Auch für die Annahme, daß sich ein Dinitroprodukt gebildet habe, konnten keine Anhaltspunkte gewonnen werden.

Die beiden Mononitrokresorcine lassen sich, wie ich durch Reagenzglasversuche ersehen konnte leicht in das Dinitrokresorcin überführen, wenn man sie in die vierfache Menge rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur einträgt. Verdünnt man diese Lösungen mit Wasser und engt sie dann auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich in beiden Fällen lange, gelbe Nadeln ab, die einen Schmelzpunkt von 88° zeigten. Nach den Angaben der Literatur[1]) ist das Dinitrokresorcin ein Körper, der in gelben Nadeln, die bei 90° schmelzen, kristallisiert.

Reduktion vom flüchtigen Nitrokresorcin.

0,4 g wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und dann 5 ccm einer Zinnchlorürlösung, die auf 10 ccm konz. Salzsäure 4 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ enthielt, zugesetzt. Die rote Lösung des o-Nitrokresorcins entfärbte sich alsbald. Es wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft; nach dem Erkalten schied sich ein farbloses Zinntetrachloriddoppelsalz ab, das dann in der üblichen Weise entzinnt wurde. Dabei zeigte sich, daß dieses salzsaure Aminokresorcin ein äußerst leicht oxydabler Körper ist. Es schieden sich beim Eindampfen zuerst farblose Nadeln ab, die sich nach ganz kurzer Zeit schon dunkel färbten

1) Konstanecki B. 20, 3136.

und sich auch aus konz. Salzsäure nicht mehr reinigen ließen.

Reduktion vom nichtflüchtigen Nitrokresorcin.

0,5 g wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und dann mit 7 ccm der oben schon angewandten Zinnchlorürlösung versetzt. Die dunkelbraune Lösung wurde nach kurzer Zeit schon heller. Hier schied sich kein Zinndoppelsalz aus, eine Beobachtung, die auch bei der Reduktion von Nitrosokresorcin gemacht worden war. Es wurde nun mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Es schieden sich dabei leicht blau gefärbte Kristalle ab, die sich durch ihre Kristallform und ihre Reaktion mit Eisenchlorid identisch mit dem aus Nitrosokresorcin erhaltenen Reduktionsprodukt erwiesen. Eine Oxydation in alkalischer Lösung führte gleichermaßen zu dem von Goetz aus Aminokresorcin, erhalten über Nitrosokresorcin, dargestelltem Produkt.

Oxydation von salzs. Aminokresorcin in Alkohol.

3 g salzs. Aminokresorcin wurden in 300 ccm abs. Alkohol gelöst und dann unter Erhitzen 36 Stunden lang ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Die Lösung färbte sich zunächst gelbrot und ging allmählich in ein immer tieferes Rot über. Nach 8 Stunden begann sich ein Niederschlag abzuscheiden, der immer mehr zunahm. Nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren des so erhaltenen Produktes aus Alkohol zeigte es sich, daß der von Götz beschriebene Farbkörper vom Schmelzpunkt 272—273° erhalten war. Sein Acetylderivat zeigte im Einklang mit dem schon von Götz dargestellten den Schmelzpunkt 216°. Ebenso verlief ein Versuch, der statt vom salzs. Amin von der freien Base ausging.

Oxydation von freiem Aminokresorcin mit Silberoxyd.

2 g Aminokresorcin wurden in 500 ccm abs. Äther gelöst und dann 5 g sorgfältigst getrocknetes Silber-

oxyd und 10 g entwässertes Glaubersalz zugegeben. Darauf wurde 3 Stunden mit der Schüttelmaschine durchgemischt und nach dem Filtrieren die Ätherlösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Es schieden sich Kristalle ab, die durch ihren Schmelzpunkt als unverändertes Aminokresorcin identifiziert werden konnten. Die Bildung des erwarteten Chinonimins hatte also nicht stattgefunden. Auch erschien das angewandte Silberoxyd unverändert.

Methyliertes Kresorcin.

Methylierung von Kresorcin mit Dimethylsulfat.

31 g Kresorcin (1/4 Mol.) wurden in 125 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und in kleinen Portionen nach und nach unter stetem Umschütteln 35,5 g frisch destilliertes Dimethylsulfat zugegeben. Bei jedem Zusatz wurde gewartet bis die Erwärmung, die bei der Methylierungsreaktion auftrat, nicht mehr zunahm. Nachdem ungefähr die Hälfte des Dimethylsulfats zugegeben war, begann sich auf der Oberfläche ein roter öliger Körper abzuscheiden. Zuletzt wurde die warme Flüssigkeit noch eine Stunde lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann noch etwa die gleiche Zeit, um die Reaktion zu vollenden bezw. um noch etwas im Überschuß vorhandenes Dimethylsulfat zu zerstören, auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach dem dem Erkalten wurde nun ausgeäthert und der Ätherlösung das alkalilösliche durch 10%ige Natronlauge entzogen. Dabei nahm die intensiv rote Färbung des Ätherauszuges ab und ging in gelb über. Die Ätherlösung wurde nun auf den Dimethyläther des Kresorcins verarbeitet[2]). Aus der alkalischen Lö-

2) Dieser Ätherauszug wurde mit Chlorkalcium getrocknet, der Äther abgedampft und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Dabei ging zwischen 214—219° eine farbloye Flüssigkeit über, die nochmals destilliert und deren Hauptmenge bei 215° aufgefangen wurde. Eine Methoxylbestimmung ergab statt 40,79% CH_3-O nur 30,10%. Der Dimethyläther färbt sich bei längerem Stehen dunkel, läßt sich aber jederzeit durch Destillation wieder reinigen.

sung wurde durch Ansäuern das Gemisch von viel Monomethyläther des Kresorcins und des von Kresorcin in Freiheit gesetzt und wieder ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand der nun der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Es wurden dabei 3 Fraktionen aufgefangen:

1. unter 240°: eine gelbe Flüssigkeit.
2. von 240—250°: die Hauptmenge (26 g), eine gelbe zähe Flüssigkeit, die zum kleinsten Teil erstarrt.
3. über 250°: ein gelbes Öl, das rasch erstarrt und die Eigenschaften von unverändertem Kresorcin zeigt (3 g).

Die Fraktion 240—250° wurde nun von neuem destilliert und dann das zwischen 245—250° siedende nochmals auf den Monomethyläther ausfraktioniert. Der höchstprozentige Monomethyläther siedet bei 734 mm zwischen 249—250°. Er ist eine leicht gelblich gefärbte zähe Flüssigkeit.

Methoxylbestimmung des zwischen 249—250° siedenden Produktes:

0,3170 g Subst. ergaben 0,4880 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2 = 22{,}46\%$; gefunden 20,40% CH_3-O.

Nitrosierung von Kresorcinmonomethyläther.

5,5 g Monomethyläther wurden in 20 ccm abs. Alkohol gelöst und die eisgekühlte Lösung mit 5 g frisch destilliertem Amylnitrit und 3 g in Alkohol gelöstem Ätzkali versetzt. Es fielen erst nach längerem Stehen grünliche Kristalle aus, die abgesaugt mit Alkohol und Äther (1:1) ausgewaschen und dann getrocknet wurden. Das Kaliumsalz des Nitrosokresorcinmonomethyläthers wurde nun in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert. Es schied sich sogleich das freie Nitrosoprodukt ab, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol, den Schmelzpunkt 178° zeigt. Der

gelbe Körper ist schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leichter in Alkohol und Eisessig; in Benzol ist er in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer löslich.

N-Bestimmung:

0,1878 g Subst. ergaben 13,9 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_8H_9NO_3$ = 8,40% N; gefunden = 8,44% N.

C- und H-Bestimmung:

0,1385 g Subst. ergaben 0,0670 g H_2O und 0,2911 g CO_2.

Berechnet für $C_8H_9NO_3$ = 57,50% C und 5,40% H.
Gefunden = 57,32% C und 5,42% H.

Methoxylbestimmung:

0,1372 g Subst. ergaben 0,1971 g AgJ.
Berechnet für $C_8H_9NO_3$ = 18,56% CH_3-O;
Gefunden = 18,96% CH_3-O.

Reduktion von Nitrosokresorcinmonomethyläther.

5 g Nitrosokresorcinmonomethyläther wurden allmählich in eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 40 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Dabei schied sich ein grünliches Produkt aus, das sich beim Erhitzen wieder auflöste. Nach dem Entzinnen und Eindampfen wurde das Chlorhydrat in farblosen Blättchen erhalten. Die freie Base erwies sich durch ihre Reaktionen und den Schmelzpunkt von 215° als identisch mit dem durch Reduktion von nichtflüchtigem Nitrosokresorcinmonomethyläther erhaltenen Körper (siehe Seite 35). Ausbeute: 4,2 g.

Einwirkung von Salpetersäure auf Kresorcinmonomethyläther.

Da Salpetersäure sehr energisch auf den Phenoläther einwirkt, war es notwendig bei großer Verdünnung und in der Kälte zu arbeiten.

21 g Kresorcinmonomethyläther in 600 ccm abs. Äther gelöst, wurden unter Eiskühlung allmählich

tropfenweise mit 10 g roter rauchender Salpetersäure (sp. = 1,515) versetzt. Nachdem alles zugesetzt war wurde die Masse noch kurze Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit wenig Wasser durchgeschüttelt und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb ein Nitrierungsgemisch, das mit etwa 200 ccm Wasser versetzt und dann mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Es ging dabei ein hellgelber Körper in reichlicher Menge im Laufe eines Tages über und zurückblieb eine braunschwarze Masse, die nach dem Erkalten teilweise zu braungelben Kristallen erstarrt war. Beide Nitroderivate erwiesen sich als einheitlich und wurden umkristallisiert.

Der mit Wasserdämpfen flüchtige gelbe Körper kam aus Alkohol in langen flachen hellgelben Nadeln, die bei mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 116° zeigten.

N-Bestimmung:

0,1671 g Subst. ergaben 11,6 ccm N bei 20° und 733 mm.

Berechnet für $C_8H_9NO_4$ = 7,65% N; gefunden = 7,71% N.

Das 2-Oxy-4-methoxy-3-nitro-1-methylbenzol wird von Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht aufgenommen. Kalter Alkohol löst eine mäßige Menge, heißer mehr auf. Ähnlich Ligroin, das aber in der Kälte und Wärme weniger aufnimmt. Natronlauge und Sodalösung lösen den Körper unter Orangefärbung und scheiden gleichzeitig ein schwer lösliches Natriumsalz ab.

Den nichtflüchtigen Nitrokörper, das 2-Oxy-4-methoxy-5-nitro-1-methylbenzol kann man aus Benzol in schönen rotbraunen Kristallen erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren konstant bei 184—185° schmelzen.

N-Bestimmung:

0,1048 g Subst. ergaben 7,2 ccm N bei 20° und 736 mm.

Berechnet für $C_8H_9NO_4$ = 7,65% N; gefunden = 7,75% N.

Außer aus Benzol kommt der Körper auch aus Ligroin, in dem er etwas schwerer löslich ist. Ebenso verhält sich Petroläther. In Alkohol ist er in der Kälte und in der Wärme leichter löslich, schwer dagegen in Wasser; doch kristallisiert er aus heißer wässeriger Lösung auch in Nädelchen aus. In Soda löst sich der Körper in der Kälte schon, leichter in der Wärme.

Die Ausbeuten betrugen an flüchtigem Nitrosoprodukt 6,3 g, an nichtflüchtigem 12,8 g. Das entspricht 90% der Theorie.

Reduktion des flüchtigen Nitrokresorcinäthers.

3,6 g roher flüchtiger Nitrokörper wurde in viel Alkohol gelöst und diese Lösung successive mit einer Lösung von 16 g Zinnchlorür in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Schon der erste Zusatz der Zinnchlorürlösung ruft einen Farbenumschlag nach Grün hervor. Dann wird die Flüssigkeit farblos. Nun wurde die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeengt und über Nacht stehen gelassen. Am andern Tage hatten sich schöne große Kristalle eines Zinntetrachloriddoppelsalzes ausgeschieden. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Salzsäure 1:1 verlor dieses Doppelsalz sein Zinn und es kristallisierten silberglänzende Nadeln oder lange Blättchen eines Chlorhydrates aus, das in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung gab.

N-Bestimmung:

0,1839 g Subst. ergab 12,7 ccm N bei 23° u. 723 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$ = 7,47% N; gefunden = 7,56% N.

Das Chlorhydrat bildet silberglänzende Blättchen oder lange Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und sich aus konz. Salzsäure umkristallisieren lassen. Mit Natronlauge wird zuerst das freie Aminophenol ausgefällt, das beim Überschuß der Lauge in Lösung geht. Diese Lösung Lösung oxydiert sich an der Luft, wobei eine rotgelbe Farbe auftritt. Erwärmt man das Chlorhydrat

mit verdünnter Schwefelsäure so geht es allmählich in Lösung; nach dem Erkalten scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat ab (Unterschied vom methoxylfreien Aminokresorcin).

Um das freie 2-Oxy-4-methoxy-3-amino-1-methylbenzol darzustellen wurden 3,7 g salzsaures Amin in möglichst wenig Wasser gelöst und die eisgekühlte Lösung mit 1,2 ccm einer Natronlauge, die auf 1 ccm 0,112 g enthielt, unter gutem Umschütteln versetzt. Die Masse erstarrte sogleich zum Kristallbrei des freien Aminokresorcinmonomethyläthers. Nach etwa ¼ stündigem Stehen wurde abgesaugt, gut mit eisgekühltem Wasser nachgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure scharf getrocknet. Der freie Aminokresorcinmonomethyläther kristallisiert gut aus Benzol in langen farblosen Blättchen; er färbt sich bei 146° dunkel und schmilzt bei 155—156°. Ausbeute: 3 g.

Methoxylbestimmung:

0,1766 g Subst. ergaben 0,2656 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_{11}NO_2$ = 20,26% CH_3-O.

Gefunden = 19,88% CH_3-O.

Oxydation des 2-Oxy-4-methoxy-3-amino-1-methyl- mit Silberoxyd.

0,5 g scharf getrockneter Aminokresorcinmonomethyläther wurden in 250 ccm absolutem Äther gelöst, mit 5 g entwässertem Glaubersalz und 3 g Silberoxyd versetzt und dann einige Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Die Ätherlösung färbte sich gelb und wurde nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade stark eingeengt, dann mit Eis gekühlt; dabei schieden sich gelbe Kristalle aus, die aber oft auch etwas dunkler herauskamen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Äther begann der Körper bei über 80° sich dunkel zu färben und schmolz bei 169—170°.

N-Bestimmung:

0,1457 g Subst. ergaben 10,3 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_8H_9NO_2$ = 9,27% N; gefunden = 8,07% N.

N-Bestimmung:

0,1049 g Subst. ergaben 8,3 ccm N bei 22° und 745 mm.

Gefunden = 9,14% N.

Methoxylbestimmung:

0,0968 g Subst. ergaben 0,1436 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_9NO_2$ = 20,50% CH_3-O; gefunden = 19,58% CH_3-O.

Die Analysen stimmten also auf das erwartete Chinonmonimid und damit in Übereinstimmung waren die Reaktionen, die bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit auf Seite 16 und 17 angeführt sind.

Reduktion des nichtflüchtigen Nitrokresorcinäthers.

5 g 2-Oxy-4-methoxy-5-nitro-1-methyl-benzol vom Schmelzpunkt 184—185° wurden in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 22 g Zinnchlörür in 55 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Es schied sich ein grünliches Produkt aus, das sich in der Hitze wieder auflöste. Nach der Reduktion wurden auf dem Wasserbade der Alkohol und die Säure größtenteils abgedampft, dann mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Nach dem Eindampfen im Vakuum schieden sich weiße längliche Blättchen ab, die nochmals aus Salzsäure 1:1 umkristallisiert wurden.

N-Bestimmung:

0,1795 g Subst. ergaben 11,8 ccm N bei 21° und 731 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$ = 7,47% N.

Gefunden = 7,41% N.

Das salzsaure 2-Oxy-4-methoxy-5-amino-1-methyl-benzol gibt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine braungelbe Färbung, die allmählich gelb wird. Kaliumbichromat und Schwefelsäure zeigen eine ähnliche Reaktion. Dabei wird ein Chinon gebildet, das ich folgendermaßen in etwas größerer Menge darstellte:

0,4 g reines Chlorhydrat wurden in einer Mischung von 3,2 ccm Schwefelsäure und 12 ccm Wasser unter Eiskühlung gelöst; dazu kam eine Lösung von 1,4 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser. Nachdem die Flüssigkeit heller geworden war, schieden sich bald intensiv gelb gefärbte Blättchen ab, die nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen sich bei 85° dunkel zu färben begannen und bei 173° schmelzen.

Um das freie 2-Oxy-4-methoxy-5-amino-1-methylbenzol zu gewinnen, wurden 2,5 g des Chlorhydrats in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und dann mit etwas weniger als der berechneten Menge Natronlauge unter Umschütteln versetzt. Beim Stehenlassen in der Kälte schied sich sogleich das freie Aminophenol als Kristallbrei ab, das dann abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser gut ausgewaschen und im Exsikkator scharf getrocknet wurde. Der Körper schmilzt bei 215—216°. Die Ausbeute betrug 2,1 g.

Oxydation des 2-Oxy-4-methoxy-5-amino-1-methylbenzol mit Silberoxyd.

1,2 g freies, trockenes Aminophenol wurden in 600 ccm abs. Äther gelöst und mit einem Gemisch von 3 g Silberoxyd und 10 g entwässertem Glaubersalz 3 Stunden lang durchgeschüttelt. Die gelbrote Lösung wurde filtriert und schied beim starken Einengen Kristalle ab, von denen die Mutterlauge abgegossen wurde und die dann aus wenig absolutem Äther nochmals umkristallisiert wurden. Die intensiv rotgefärbten Kristalle begannen bei 110° sich dunkel zu färben und schmolzen dann bei 146°.

N-Bestimmung:

0,1140 g Subst. ergaben 9,3 ccm N bei 15° und 736 mm.

Berechnet für $C_8H_9NO_2$ = 9,27% N; gefunden = 9,36% N.

Methoxylbestimmung:

0,2947 g Subst. ergaben 0,4086 g AgJ.

Berechnet für $C_8H_9NO_2$ = 20,53% CH_3-O, gefunden = 18,34% CH_3-O.

Über die Reaktionen dieses Chinonimids siehe Seite 17.

m-Kresol.

Nitrierung vom m-Kresol.

50 g m-Kresol wurden nach der Vorschrift von Staedel und Kolb (B. 259, 200) in 50 g Eisessig gelöst und auf — 10° abgekühlt; in diese Lösung wurde nun langsam tropfenweise eine gut gekühlte Mischung von 71,5 g Salpetersäure (sp. = 1,515) in 140 g Eisessig eingetragen. Die Temperatur stieg dabei nicht über — 4°. Nachdem alles eingetragen war, wurde die rotbraune Flüssigkeit auf 500 g Eis gegossen und noch mit 500 ccm Wasser vermischt. Dabei schied sich eine rote, ölige Flüssigkeit ab, die beim Stehen über Nacht zum größten Teil zu einem rotbraunen kristallinischen Körper, der nun abfiltriert wurde, erstarrt war. Aus der Mutterlauge und dem Waschwasser konnte durch wiederholtes Ausäthern noch eine ganz beträchtliche Menge des rotbraunen Körpers gewonnen werden. Dieser wurde nun mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging ein gelber Körper über, teils auch ein gelbliches Öl, das aber bald kristallin erstarrte. Nach dem Abfiltrieren wurde er aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zeigte dann, wie auch in der Literatur angegeben, den Schmelzpunkt 56°. Die Ausbeute betrug bei diesem Versuch 18 g. Durch Ausäthern dieser Mutterlauge konnte nochmals 3 g ganz reiner flüchtiger Nitrokörper erhalten werden.

Der im Kolben verbliebene Destillationsrückstand wurde nun des öfteren mit Wasser — bis alles in Lösung gegangen war — ausgekocht. Es empfiehlt sich dabei das Auskochen auf dem Wasserbad vorzunehmen, da beim direkten Erhitzen mit der Flamme die dunkle ölige Schicht, die am Boden liegt, leicht zerstört und dadurch die Ausbeute vermindert wird. Ich gewann auf diese Weise 22 g nichtflüchtiges Produkt vom Schmelzpunkt 129°.

Aus der Mutterlauge des nichtflüchtigen Nitroproduktes konnte ich durch Ausäthern noch einen dritten Nitrokörper erlangen, den auch Khotinsky in B. 42, 3098 beschreibt. Die zähe, dunkle Flüssigkeit kam auch nach monatelangem Stehen nicht zum kristallisieren.

Reduktion vom nichtflüchtigen Nitro-m-Kresol.

Diese Reduktion beschreibt bereits Staedel und Kolb. Ich erhielt auf dem nämlichen Weg das salzs. Amin, das ich dann mit der entsprechenden Menge Natronlauge in Freiheit setzte. Das freie Amin läßt sich aus Essigester gut umkristallisieren und schmilzt bei 174—175°.

Oxydation des 3-Oxy-6-amino-1-methyl-benzol mit Silberoxyd.

1,2 g freies Amin wurden in 600 ccm absolutem Äther gelöst und mit 5 g Silberoxyd und 10 g entwässertem Glaubersalz mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine durchgemischt. Die hellgelbe Lösung wurde nun filtriert, der Rückstand noch zweimal mit abs. Äther ausgewaschen und dann die Ätherlösung auf dem Wasserbade eingeengt. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die aus abs. Äther umkristallisiert, den Schmelzpunkt 60° zeigten. Die Reaktion, die bereits auf Seite 19 beschrieben ist, zeigte, daß das erwartete Chinonmonimid entstanden war. Dieses 5-Methyl-chinon-monimin-4 ist ein unbeständiger Körper, der unter Umständen schon ganz kurze Zeit nach seiner Entstehung in ein dunkelgefärbtes Produkt übergeht. Dabei wird Ammoniak abgespalten, was am Geruch wahrnehmbar ist, auch wird feuchtes rotes Lakmuspapier blau gefärbt. Ich untersuchte nun diesen dunklen Körper und fand dabei folgendes: Er war in Natronlauge vollkommen löslich, in verdünnten Säuren nur zum kleinsten Teil in der Wärme. Außerdem enthielt er auch noch Stickstoff. Eine Schmelzpunktbestimmung ließ sich von ihm nicht machen. Auch Löslichkeits-

versuche führten zu keinen Ergebnissen. In den meisten Lösungsmitteln war der Körper unlöslich, oder es kam wieder der nämliche amorphe Körper heraus. Auch eine Behandlung mit Wasserdampf zeitigte keine Erfolge zur Aufklärung dieser Substanz.

Reduktion vom flüchtigen Nitro-m-Kresol.

5 g flüchtiger Nitrokörper wurde in wenig Alkohol gelöst und die gelbe Lösung mit 42 g Zinnchlorür in 110 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde dabei allmählich farblos. Es schied sich kein Zinndoppelsalz aus. Nach dem Eindampfen wurde nun mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das salzsaure Amin in farblosen breiten Blättchen erhalten, die aus konz. Salzsäure umkristallisiert im Exsikkator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurden.

N-Bestimmung:

0,1439 g Subst. ergaben 11,2 ccm N bei 20^0 und 740 mm.

Berechnet für $C_7H_9NO \cdot HCl$ = 8,78% N;

Gefunden = 8,82% N.

Mit Eisenchlorid gibt das salzs. Amin in Wasser eine hellrote Färbung, die aber dunkler wird. Die Ausbeute betrug 4,1 g.

Um das freie 3-Oxy-4-amino-1-methyl-benzol zu gewinnen wurden 3,3 g salzs. Amin in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 6,7 ccm einer Natronlauge, die auf 1 ccm 0,112 g enthielt, unter guter Kühlung mit Eis versetzt. Es schied sich nach kurzer Zeit die freie Base ab, die nach einigem Stehen abgesaugt mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Aus Benzol umkristallisiert zeigte sie den konstanten Schmelzpunkt von 153^0. Die Ausbeute betrug 2,7 g.

Oxydation des 3-Oxy-4-amino-1-methyl-benzol mit Silberoxyd.

1,3 g scharf getrocknetes freies Amin wurde in 650 ccm absolutem Äther gelöst. Dann wurden 10 g

entwässertes Glaubersalz und 5 g Silberoxyd zugegeben. Die gelbe Farbe der Ätherlösung schlug dabei momentan in kirschrot um. Nun wurde einige Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann der Äther bis zur beginnenden Kristallisation abgedampft. Es schieden sich schöne hochrote Kristalle aus, die sich aber, sobald sie von der Mutterlauge getrennt wurden, veränderten und in einen dunkel gefärbten Körper übergingen. Eine Abspaltung von Ammoniak konnte dabei nicht beobachtet werden, was durch eine Stickstoffbestimmung, die 10,46% N statt der berechneten 11,57% N ergab — die Bestimmung wurde an dem rohen Körper gemacht — bestätigt werden konnte. In Natronlauge löste sich dieser Körper nur sehr wenig, dagegen in Säuren vollkommen und zwar mit roter Farbe. Zur Kristallisation war er nicht zu bringen. Ich behandelte ihn nun ungefähr 20 Minuten lang in Wasser suspendiert mit Wasserdampf und zog den dabei entstandenen hellbraunen Körper mit Petroläther von 80—90° aus. Ich erhielt so einen prächtig kristallisierten hochroten Körper vom konstanten Schmelzpunkt 185°.

N-Bestimmung:

0,0744 g Subst. ergaben 7,6 ccm N bei 21,5° und 739 mm.

Berechnet für C_7H_7NO = 11,57% N;

gefunden = 11,51% N.

N-Bestimmung:

0,1335 g Subst. ergaben 13,8 ccm N bei 20° und 738 mm.

Gefunden = 11,69% N.

C- und H-Bestimmung:

0,1911 g Subst. ergaben 0,4885 g CO_2 und 0,1012 g H_2O.

Berechnet für C_7H_7NO = 69,42% C und 5,79% H.

Gefunden = 69,70% C und 5,93% H.

delte ihn nun ungefähr 20 Minuten lang in Wasser,

Molekulargewichtsbestimmung:
nach der Gefrierpunktsmethode in Nitrobenzol

Einwage: a) 0,1001 g b) 0,2349 g.
Depression: a) 0,173° b) 0,389°.
Lösungsmittel: 18,70 g Nitrobenzol.
Berechnetes Molekul.-Gew. = 242.
Gefundenes Molekul.-Gew.: a = 237,5; b = 242,2.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. F. Henrich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Ferdinand Henrich, meinem hochverehrten Lehrer, für die mir zuteil gewordene Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit mit Rat und Tat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Oscar Fleischmann, evangelischer Konfession, wurde am 12. Juli 1902 zu Gunzenhausen als Sohn des damaligen Zahlmeisteraspiranten, jetzigen Verwaltungsoberinspektor a. D. in Erlangen Hans Fleischmann geboren. Nach der Volksschule in Erlangen besuchte ich daselbst das humanistische Gymnasium. Nach Ablegung des Abiturientenexamens im März und April des Jahres 1922 wandte ich mich dem Studium der Chemie zu. Die ersten vier Semester meines Studiums verbrachte ich an der Universität Erlangen. Vom Sommerhalbjahr 1924 bis einschließlich Sommerhalbjahr 1925 besuchte ich die Technische Hochschule zu München, wo ich am 18. Dezember 1924 mein erstes Verbandsexamen ablegte. Alsdann kehrte ich an die Universität Erlangen wieder zurück, legte am 22. Juni 1928 mein zweites Verbandsexamen ab und begann vorliegende Arbeit, die ich im Wintersemester 1929/30 beendete.

Ich besitze die bayerische Staatsangehörigkeit.